



Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;

Vu le procès-verbal dressé le 23 octobre 1974 à 15 h. 15

au Service de la Propriété Industrielle;

## ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite: HENKEL & Cie. GmbH,  
Henkelstrasse 67, Dusseldorf (Allemagne),

repr. par le Cabinet Bede à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Procédé pour préparer des acides éther-polycarboxyliques,

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet déposée en Autriche le 4 mars 1974, n° A 1759/74.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeure joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 23 avril 1975

P/R DÉLÉGATION SPÉCIALE

Le Directeur Général,

R. RAUX

1975

15

La Société dite : HENKEL & Cie. GmbH.

à Dusseldorf.

(République Fédérale d'Allemagne.)

-----

"Procédé pour préparer des acides  
éther-polycarboxyliques."

-----

er-polycar-


Convention Internationale : Demande de Brevet autrichien  
A 1759/74 déposée le 4 mars 1974.

-----

brevet

La présente invention se rapporte à un  
procédé de préparation d'acides éther-carboxyliques par réaction  
de sels alcalins d'acides éther-carboxyliques en présence d'alcoo-  
lates de métaux alcalins avec l'anhydride carbonique à chaud et  
sous pression.

On sait que les acides éther-<sup>/poly</sup>carboxyliques  
ou leurs sels alcalins sont de bons agents complexants, en par-  
ticulier vis-à-vis des ions qui provoquent la dureté de l'eau.  
Jusqu'à maintenant, l'utilisation pratique de ces produits s'es-  
heurtée au fait qu'on ne disposait pas pour les préparer de pro-  
cédé économique. Il existe donc un besoin en un procédé per-



mettant de préparer ces composés à l'échelle industrielle.

D'autres buts et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description ci-après.

Ces buts et avantages sont atteints dans un procédé de préparation des acides éther-polycarboxyliques qui consiste à faire réagir des acides éther-carboxyliques de formule générale I :



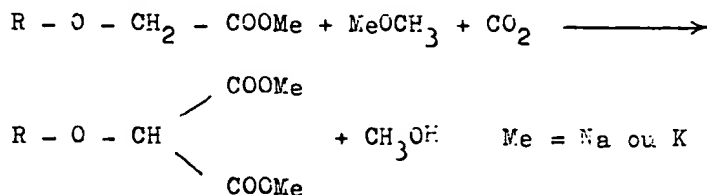
dans laquelle R représente un radical alkyle en  $C_1 - C_{22}$  à chaîne droite ou ramifiée et éventuellement substitué par des groupes hydroxyle ou carboxyle ou interrompu par des atomes d'oxygène et R' représente l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur en  $C_1 - C_4$ , à l'état de sels alcalins en présence d'alcoolates de métaux alcalins et éventuellement de catalyseurs à base de métaux lourds et de diluants inertes, avec l'anhydride carbonique, à une température de 200 à 350° C, de préférence de 250 à 300° C, sous pression, après quoi, le cas échéant, on convertit le sel alcalin d'acide éther-polycarboxylique obtenu en acide libre de manière connue en soi.

Le brevet de la République Fédérale d'Allemagne n° 1 185 602 décrit la préparation du malonate de potassium et de l'acide malonique par carboxylation de l'acétate de potassium à l'aide de l'anhydride carbonique sous pression en présence de carbonate de potassium et de catalyseurs à base de métaux lourds à des températures d'environ 300° C. On sait également que l'on peut métalliser des acides carboxyliques à l'état de sels métalliques en position  $\alpha$  à l'aide d'un métal alcalin ou alcalino-terreux ou d'un hydrure de métal alcalin ou alcalino-terreux à chaud puis faire suivre d'une carboxylation. Les conditions sévères de pression et de température nécessaires pour ces réactions de carboxylation pouvaient donner à penser au technicien en la matière qu'une carboxylation des acides éther-carboxyliques, labiles, était tout à fait improbable.



La découverte qui se trouve à la base de la présente invention, à savoir que les sels alcalins des éthers d'acide  $\alpha$ -hydroxycarboxyliques de formule générale ci-dessus pouvaient être carboxylés avec des rendements élevés en présence d'alcoolates de métaux alcalins et d'anhydride carbonique sous pression, dans des conditions de température déterminée, est donc d'autant plus surprenante. La carboxylation se produit sur l'atome de carbone en position  $\alpha$  du groupe carboxyle. Dans le cas des acides éther-carboxyliques qui contiennent plusieurs groupes carboxyle dans la molécule, la carboxylation peut se produire sur tous les atomes de carbone en position  $\alpha$  d'un groupe carboxyle ou uniquement sur un atome de carbone en position voisine d'un groupe carboxyle. Le taux de la carboxylation dépend dans une très large mesure des conditions de réaction observées.

La carboxylation selon l'invention des acides éther-carboxyliques s'effectue par exemple selon le schéma ci-après :



Le métal des alcoolates peut être le sodium ou le potassium. C'est de préférence le sodium. L'alcool dont dérive l'alcoolate métallique est plus spécialement un alcool aliphatique en  $C_1 - C_4$  comme le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le n-butanol, le sec.-butanol, le Tert.-butanol. Les produits de départ utilisables dans la préparation selon l'invention des acides éther-polycarboxyliques sont tous les acides éther-carboxyliques qui répondent à la formule générale donnée en introduction. Comme exemples particuliers des composés de ce type susceptibles d'être carboxylés, on citera les sels alcalins des acides méthylglycolique, éthyl-

glycolique, butylglycolique, laurylglycolique, alkylglycolique, dans lesquels le radical alkyle est en  $C_{12} - C_{18}$ , les produits d'éthérification des acides glycoliques par des composés d'addition de l'oxyde d'éthylène sur des alcools, en particulier sur des alcools gras, et par exemple l'éther glycolique du produit de condensation de 2 moles d'oxyde d'éthylène sur l'alcool laurylique, du produit de condensation de 3 moles d'oxyde d'éthylène sur l'alcool myristique, du produit de condensation de 6 moles d'oxyde d'éthylène sur l'alcool stéarylique; l'acide diglycolique, l'acide éthylène-bis-glycolique, l'éther lactique de l'acide glycolique. Les métaux alcalins de ces sels sont en premier lieu le potassium et le sodium. Les sels alcalins d'acides éther-carboxyliques utilisés comme produits de départ dans le procédé selon l'invention doivent être aussi secs que possible car il est recommandé d'éviter dans la réaction la présence de quantités d'eau importantes.

Les sels alcalins d'acides éther-carboxyliques servant de produits de départ dans l'invention peuvent être préparés eux-mêmes par les procédés décrits antérieurement et cette préparation n'entre pas dans le cadre de la présente invention.

Pour parvenir à des rendements élevés, il est recommandé d'éliminer en continu du mélange l'alcool formé dans la réaction. On peut par exemple, si la réaction effectuée dans un autoclave sous pression d'anhydride carbonique, détendre à certains intervalles cette pression et évacuer l'alcool avec l'anhydride carbonique détendu. Pour éliminer complètement l'alcool formé, on peut également faire le vide pendant un court moment en veillant naturellement à ce qu'il ne pénètre pas d'air dans l'autoclave. On réinjecte ensuite de l'anhydride carbonique dans l'autoclave à l'aide d'un compresseur. La réaction peut également être effectuée en continu sous pression dans un courant d'anhydride carbonique avec élimination continue de l'alcool formé. Si l'on veut éviter les réactions secondaires

res, il est recommandé de travailler avec un gros excès d'anhydride carbonique.

Conformément à l'invention, on fait réagir les sels alcalins des acides éther-carboxyliques en présence d'alcoolates de métaux alcalins avec l'anhydride carbonique sous pression. La pression peut varier dans des limites étendues. On peut parvenir à la réaction recherchée en opérant à des pressions manométriques relativement faibles et par exemple environ 2 à 50 atmosphères mais on n'obtiendra de bons rendements en général qu'avec une pression manométrique d'anhydride carbonique supérieure à 100 atmosphères à la température de réaction. La limite supérieure de la pression n'est fixée que par la nature des appareils dont on dispose. En fait, la pression peut aller de 1000 à 2000 atmosphères ou même plus. Elle peut être créée par des pompes ou compresseurs appropriés. Au laboratoire, on peut envoyer de l'anhydride carbonique liquide ou solide dans le récipient de réaction refroidi et sous vide. L'anhydride carbonique ou les autres produits auxiliaires peuvent être recyclés.

Dans le procédé selon l'invention, la température de réaction constitue un facteur très critique si l'on veut éviter une décomposition des acides éther-carboxyliques. Pour parvenir à une réaction suffisamment rapide pour convenir aux applications industrielles, il faut observer des températures supérieures à 200° C. Mais si possible, il ne faut pas dépasser une température de 350° C à moins de n'empêcher en même temps la décomposition par l'application de très hautes pressions. L'intervalle de température de 250 à 300° C constitue l'intervalle préféré. La température optimale dépend du taux de carboxylation recherché, des propriétés de l'acide éther-carboxylique mis en oeuvre et de la nature des métaux alcalins.

La réaction ne demande que peu de temps, cependant, pour les préparations de grand volume, en raison de

la durée nécessaire pour le réchauffage et le refroidissement, elle peut atteindre plusieurs heures. On doit alors veiller à éviter lors du réchauffage du mélange les surchauffes locales qui pourraient conduire à une décomposition. Pour les mêmes raisons, il faut éviter un réchauffage trop rapide. En général, des durées de réaction de 1 à 3 h suffisent.

Comme le montre le schéma de réaction décrit plus haut, il faut dans la mise en oeuvre de la réaction, pour chaque groupe carboxyle à former, au moins 1 mole d'alcoolate de métal alcalin qui, par la réaction de métallisation, neutralise et stabilise simultanément le nouveau groupe carboxyle formé. Dans certains cas, il peut également être avantageux de travailler avec un léger excès d'alcoolate de métal alcalin. Ce dernier est de préférence mis en oeuvre à l'état de poudre fine, exempte d'alcool. Dans quelques cas, pour provoquer un meilleur démarrage de la réaction, il peut être avantageux d'ajouter au mélange une petite quantité d'un alcool tel que le méthanol ou de carbonate de diéthyle.

Les alcoolates de métaux alcalins sont de préférence le méthylate de sodium, ou de potassium, le tert.-butylate de sodium ou de potassium et plus spécialement le méthylate de sodium.

Dans la réaction selon l'invention, comme dans toutes les synthèses organo-métalliques, il faut travailler à l'abri total de l'eau et de l'oxygène si l'on veut parvenir à de bons rendements.

Il s'est en outre avéré avantageux d'introduire dans le mélange de réaction des substances inertes à grande surface spécifique comme le kieselguhr, la silice à l'état de fine division, le coke en poudre, l'alumine à l'état de fine division, afin d'améliorer les propriétés mécaniques-pneumatiques du mélange et d'empêcher une formation éventuelle de grumeaux. La mise en oeuvre du procédé en est considérablement facilitée. La quantité d'additifs inertes peut varier dans

des limites très étendues et est déterminée en premier lieu par les caractéristiques de l'appareil utilisé.

Finalement, la réaction peut également être effectuée en présence d'un diluant inerte tel que le benzène, le xylène, le naphthalène, le diphényle, l'oxyde de diphényle ou l'huile de paraffine. La quantité de diluant est de préférence réglée de manière à obtenir un mélange pompable.

Par ailleurs, on peut utiliser comme catalyseurs un certain nombre de métaux tels que le fer, le bismuth, le zinc, le nickel, le cuivre, le cadmium, le titane et le chrome, à l'état élémentaire ou à l'état d'oxydes ou de sels d'acides organiques ou minéraux, par exemple à l'état de carbonates, de bicarbonates, d'halogénures, de sulfates, d'acétates, de formiates, d'oxalates ou de sels d'acides gras. La quantité de catalyseur est de préférence de 0,5 à 5 % du poids du mélange de réaction.

Le procédé de l'invention peut être mis en oeuvre en continu ou en discontinu. Ainsi, par exemple, on peut travailler selon la technique en couche fluidisée ou en couche tourbillonnaire. En opération discontinue, il est recommandé d'utiliser comme récipients de réaction des autoclaves équipés de dispositifs d'agitation ou montés sur rouleaux. Même lorsqu'on opère en discontinu, il faut veiller à un bon mélange des réactifs par une agitation, des secousses ou un broyage.

Pour isoler le produit de réaction recherché, on peut dissoudre la totalité du mélange de réaction dans l'eau et filtrer les constituants insolubles tels que les additifs inertes. A partir de la solution aqueuse, une acidification à l'aide d'un acide minéral ou un traitement à l'aide d'un échangeur de cations sous la forme acide permet de libérer les acides éther-polycarboxyliques qu'on isole ensuite par les techniques usuelles.



021370

Ces acides peuvent être utilisés avec de très bons résultats comme agents complexants. Dans de nombreux cas, en particulier lorsqu'on utilise ces acides comme complexants des ions provoquant la dureté de l'eau dans des produits de lavage et de nettoyage, il n'est pas nécessaire de préparer les acides éther-polycarboxyliques libres. On peut utiliser avec d'aussi bons résultats les sels alcalins. On peut également utiliser directement les mélanges de produits obtenus conformément à l'invention, après simple séparation des additifs inertes.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter; dans ces exemples, les indications de parties et de % s'entendent en poids sauf mention contraire.

#### EXEMPLES.-

Dans les exemples qui suivent, et sauf indication contraire, on a opéré de la manière suivante ; les produits de départ séchés et anhydres ont été broyés finement dans un broyeur à boulets et chauffés dans un autoclave résistant aux fortes pressions, de 500 ml de capacité, sous pression d'anhydride carbonique.

On appelle "pression initiale" la pression de l'anhydride carbonique dans l'autoclave au début du chauffage. Mais tenu compte de la température critique de l'anhydride carbonique, cette pression a été réglée dans tous les cas à 50° C. On appelle "pression finale" la pression maximale observée à la température de réaction correspondante.

Dans de nombreux cas, l'autoclave a été équipé d'un doublage intérieur en verre. Ce fait est signalé à chaque fois dans les essais décrits ci-après.

Pour l'isolement du produit de réaction, on a dissous le produit brut dans l'eau et filtré à chaud. Après refroidissement, on a ajouté au filtrat, pour l'acidifier,

021370

un échangeur de cations granuleux à l'état acide, sous agitation : l'anhydride carbonique se dégage sans former de mous-  
ses gênantes. On a ensuite filtré l'échangeur d'ions et fait  
passer la solution aqueuse des acides éther-polycarboxyliques  
sur une colonne d'échangeur de cations frais pour compléter la  
conversion en acides. L'éluat a été évaporé à sec sous vide.  
Le rendement total en acides éther-polycarboxyliques obtenus de  
cette manière correspond à la composition analytique du mélange  
de réaction.

La composition analytique des acides  
éther-polycarboxyliques a été déterminée par chromatographie en  
phase gazeuse après estérification des acides par le diazométha-  
ne; ce sont donc les esters méthyliques qui sont soumis à la  
chromatographie. Sur les fractions individuelles pures obt-  
nues par distillation ou par chromatographie en phase gazeuse,  
on a déterminé les constantes analytiques usuelles.

Dans les tableaux figurant dans les exemp-  
les ci-après, les abréviations utilisées ont la signification  
suivante :

PI = pression initiale d'anhydride carbonique en atmosphè-  
res relatives, mesurée à 50° C,

FF = pression finale de l'anhydride carbonique à la tempé-  
rature de réaction observée,

T = température de réaction en °C, mesurée dans la phase  
gazeuse,

AT% = composition des acides carboxyliques totaux du mélange  
de réaction, en %.

DG = acide diglycolique,

MCA = acide méthoxyacétique,

CMT = acide carboxyméthyltartronique (acide 2-oxa-propane-  
1,1,3-tricarboxylique)

DT = acide ditartronique (acide 2-oxa-propane-1,1,3,3-té-  
tricarboxylique)

OBT = acide 2-oxa-butane-1,1,3-tricarboxylique,

021370

MOM = acide méthoxymalonique,

AM+S = acide malonique + produits secondaires.

L'indication "x" figurant dans les exemples indique qu'après 2 h de réaction, on a éliminé l'alcool formé par détente de l'anhydride carbonique. On a ensuite rétabli une pression manométrique de 150 atmosphères à la température de 250 - 260° C à l'aide d'anhydride carbonique frais et achevé la réaction en 1 h à la température indiquée.

EXEMPLES 1 à 3.- (doublage de verre)

Mélange de départ : 17,8 g, 0,1 mole, de sel disodique  
de l'acide diglycolique  
8,1 g, 0,15 mole, de méthylate de  
sodium en poudre  
4,0 g d'Aérosil

Durée du chauffage: 3 h à la température de réaction.

Les résultats obtenus sont rapportés

dans le tableau I.

TABLEAU I

Exemple n°	PI	PF	T °C	AT %
1	240	850	270	70,4 DG; 27,3 CMT; 0,4 DT 1,9 AM + S
2 <sup>x</sup>	240	960/2h 150-200/1h	270	62,7 DG; 33,7 CMT; 3,6 AM + S
3 <sup>x</sup> + 5 ml méthanol	240	840/2h 150-160/1h	270	61,6 DG; 35,4 CMT; 3,0 AM + S

EXEMPLES 4 à 6.-

Mélange de départ : 17,8 g, 0,085 mole, de sel dipotassique de l'acide diglycolique  
8,1 g, 0,15 mole, de méthylate de sodium en poudre  
4,0 g d'Aérosil

Durée du chauffage : 3 h à la température de réaction.

Les résultats obtenus sont rapportés dans

le tableau II.

021370

TABLEAU II

Exemple n°	FI	PF	T °C	AT %
4 <sup>x</sup>	240	680/2h 150-170/1h	270	52,8 DG; 38,0 CMT; 2,9 DT; 6,2 AM + S
5 <sup>x</sup>	120	350/2h 150-200/1h	270	59,2 DG; 32,7 CMT; 2,7 DT; 5,4 AM + S
6 <sup>x</sup>	240	1000/2h 200/1h	270	0,2 DG; 77,3 CMT; 19,4 DT; 3,1 AM + S

EXEMPLES 7 à 8.- (doublage de verre)

Mélange de départ : 21,0 g, 0,1 mole, de sel dipotassique  
de l'acide diglycolique

8,1 g, 0,15 mole, de méthylate de  
sodium

4,0 g d'Aercsil

1,0 g de fer en poudre (catalyseur)

Durée du chauffage : 3 h à la température de réaction

Les résultats sont rapportés dans le  
tableau III.

TABLEAU III

Exemple n°	FI	PF	T °C	AT %
7 <sup>x</sup>	270	900/2h 160/1h	270	54,9 DG; 35,5 CMT; 1,4 DT; 7,8 AM + S
8	240	880	270	59,4 DG; 32,8 CMT; 2,8 DT; 5,0 AM + S

EXEMPLES 9 et 10.- (doublage de verre)

Mélange de réaction : 21,0 g, 0,1 mole, de sel dipotassique  
de l'acide diglycolique

10,5 g, 0,15 mole, de méthylate de  
potassium

4,0 g D'Aercsil

Durée du chauffage : 3 h à la température de réaction.

Les résultats obtenus sont rapportés  
dans le tableau IV.

021370

TABLEAU IV

Exemp- le n°	PI	PF	T °C	AT %
9 <sup>x</sup>	260	710/2h 160/1h	270	27,5 DG; 50,4 CMT; 12,8 DT; 9,3 AM + S
10 <sup>x</sup>	250	750/2h 150/1h	250	38,9 DG; 49,7 CMT; 7,1 DT; 4,3 AM + S

EXEMPLE 11.-

Mélange de départ : 21,0 g, 0,1 mole, de sel dipotassique  
de l'acide diglycolique

17,7 g, 0,15 mole, de tert.-butylate  
de potassium à 95 %

4,0 g d'Aerosil

Durée du chauffage : 3 h à la température de réaction.

Les résultats obtenus sont rapportés dans  
le tableau V.

TABLEAU V

Exemp- le n°	PI	PF	T °C	AT %
11 <sup>x</sup>	270	660/2h 160/1h	270	43,8 DG; 42,7 CMT; 6,0 DT; 4,5 AM + S

EXEMPLE 12.- (double de verre)

Mélange de départ : 17,0 g, 0,1 mole, de seldisodique de  
l'acide diglycolique

8,1 g, 0,15 mole, de méthylate de  
sodium

4,0 g d'Aerosil

5,0 ml de carbonate de diéthyle

Durée du chauffage : 3 h à la température de réaction.

Les résultats obtenus sont rapportés dans  
le tableau VI.

TABLEAU VI

Exemp- le n°	PI	PF	T °C	AT %
12 <sup>x</sup>	240	620/2h 170/1h	270	50,6 DG; 34,7 CMT; 4,7 AM + S

021370

EXEMPLE 13.- (doublage de verre)

Mélange de départ : 17,8 g, 0,085 mole, de sel dipotassique de l'acide diglycolique

8,1 g, 0,15 mole, de méthylate de sodium en solution méthanol

4,0 g, d'Aerosil

Au sel dipotassique de l'acide diglycolique

on a ajouté 27 g d'une solution de méthylate de sodium à 30 %.

On a ensuite distillé le méthanol sous vide et broyé le mélange salin obtenu avec l'Aerosil dans un broyeur à boulets. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau VII.

TABEAU VII

Exemple n°	PI	PF	T °C	AT %
13 <sup>x</sup>	270	875/2h 200/1h	270 270	45,1 DG; 43,7 CMT, 4,4 DT; 5,8 AM + S

EXEMPLE 14.-

Mélange de départ : 10,5 g, 0,05 mole, de sel dipotassique de l'acide diglycolique

25,0 g de sable de quartz (sable marin)

4,05 g, 0,75 mole, de méthylate de sodium.

Le mélange est broyé pendant 12 h au

broyeur à boulets.

Les résultats obtenus sont rapportés dans

le tableau VIII.

TABEAU VIII

Exemple n°	PI	PF	T °C	AT %
14 <sup>x</sup>	270	940/2h 190/1h	270 270	43,5 DG; 45,4 CMT; 4,1 DT; 5,0 AM + S

EXEMPLE 15.-

Mélange de départ : 21,0 g, 0,1 mole, de sel dipotassique de l'acide diglycolique

5,1 g, 0,15 mole, de méthylate de sodium

4,0 g d'Aerosil.

001370

potasni-  
olique  
te de  
méthanol

glycolique

à 30 %.

mélange

Les

tassique  
ue

sable ma-  
rin)

late de

au

és dans

; 4,1 DT;

tassique  
ue

te de

Le mélange de diglycolate dipotassique et de méthylate de sodium est broyé pendant 24 h au broyeur à boulets. Après adjonction de l'Aerosil, on broie encore 30 mn. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau IX.

TABLEAU IX

Exemp- le n°	PI	PF	T °C	AT %
15 <sup>x</sup>	270	840/2h 175/1h	270 270	45,7 DG; 42,0 CMT; 3,7 DT; 8,6 AM + S

EXEMPLE 16.-

Mélange de départ : 21,0 g, 0,1 mole, de diglycolate dipotassique,

8,1 g, 0,15 mole, de méthylate de sodium

Les résultats obtenus sont rapportés dans

le tableau X.

TABLEAU X

Exemp- le n°	PI	PF	T °C	AT %
16 <sup>x</sup>	270	950/2h 170/1h	270 270	61,7 DG; 22,7 CMT; 0,8 DT; 14,8 AM + S

EXEMPLE 17.-

Mélange de départ : 12,8 g, 0,1 mole, de sel de potassium de l'acide méthoxyacétique

8,1 g, de méthylate de sodium

4,0 g d'Aerosil

Les résultats obtenus sont rapportés dans

le tableau XI.

TABLEAU XI

Exemp- le n°	PI	PF	T °C	AT %
17 <sup>x</sup>	270	880/2h 200/1h	270 270	18,8 MOM; 70,2 MOA 11,6 S

EXEMPLE 18.-

Mélange de départ : 23,5 g, 0,1 mole, de sel dipotassique de l'acide méthyldiglycolique

10,0 g, 0,15 mole, de méthylate de sodium

4,0 g d'Aerosil

021370

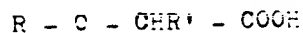
Les résultats obtenus sont rapportés dans  
le tableau XII.

TAFLEAU XII.

EXEMPLE n°	PI	PF	T °C	AT %
18 <sup>x</sup>	270	890/2h 180/1h	270 270	66,2 MDG; 26,2 OBT 7,6 S

- R E V E N D I C A T I O N S -

1.- Procédé de préparation d'acides éther-polycarboxyliques, caractérisé en ce que l'on fait réagir des acides éther-carboxyliques de formule générale :



dans laquelle R représente un reste alkyle en  $C_1 - C_{22}$  à chaîne droite ou ramifiée, éventuellement substitué par des groupes hydroxy ou carboxyle ou interrompu par des atomes d'oxygène et R' représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur en  $C_1 - C_4$ , à l'état de sels alcalins en présence d'alcoates de métaux alcalins et éventuellement de catalyseurs à base de métaux lourds et de diluants inertes, avec l'anhydride carbonique à une température de 200 à 350° C, de préférence de 250 à 300° C, sous pression, après quoi, le cas échéant, on convertit le sel alcalin d'acide éther-polycarboxylique obtenu en l'acide libre de manière connue en soi.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise un alcoolate de sodium.

3.- Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'alcool dont dérive l'alcoolate métallique est un alcool aliphatique en  $C_1 - C_4$ .

4.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on utilise le méthylate de sodium.

5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on effectue



021370

la réaction en l'absence de quantités notables d'eau et d'oxygène

6.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on élimine sélectivement du mélange de réaction l'alcool formé dans la réaction.

7.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on ajoute au mélange de réaction une petite quantité d'un alcool aliphatique inférieur ou de carbonate de diéthyle.

8.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, pour préparer l'acide carboxyméthyl-cartronique, le procédé se caractérisant en ce que l'on utilise comme acide éther-carboxylique de départ l'acide diglycolique.

Bruxelles, le

23 OCT. 1974

Pr. Fon. Henkel & Cie. GmbH.

Pr. Fon. Cabinet Bede, R. van Schoonbeek.

